

明細書

発明の名称

電極組成物、およびリチウム二次電池

5

発明の背景

技術分野

本発明は、リチウム二次電池等、二次電池材料用の電極組成物と、非水溶媒を用いる電解液の改善、これらを用いた二次電池に関するものである。

10

背景技術

近年の携帯機器の目覚ましい発展により、携帯機器用電源として使用される電池、とりわけリチウムイオン電池の重要が急速に高まってきている。さらに、携帯機器の機能の増加に伴い、高エネルギー化と、それに伴う電池特性の改善が技術開発の目標となっている。こうした中で重要な技術課題として、下記の項目が挙げられる。

15

(1) 安全性（過充電保護等）の向上

(2) 高温保存特性の改善

(3) サイクル特性の改善

20

この中で高温保存特性の改善については、電池系に用いられる塩、例えばリチウムイオン二次電池ならば、既に関示されている LiPF_6 、 LiBF_4 や、その他にイミド系の LiClO_4 等の塩の熱的な安定性が一因と考えられている。近年さらに、特表2000-60834号公報に記載されているような新規なリチウム塩化合物も提案され、実用に供されている。

25

また、この他の要因として電解液に利用される溶媒の電気化学的な安定性、溶

媒中の水分も関係していると考えられ、添加物や種々の溶媒の適用等が考えられている。

このように、高温保存対策として様々な手法が用いられているが、他の電池特性を維持しながら高温保存特性を改善することは特性全体の均衡を取る観点からは難しい点がある。一例として、 LiBF_4 を電解質塩として使用した場合について説明する。この LiBF_4 (以下BFと略す) は、 LiPF_6 (以下PFと略す) に比べ伝導度は低いが熱的安定性に優れる。従って、高温保存特性、例えば保存後の交流測定による電池内部インピーダンスの変化は、PF系を使用した時に比べ小さくなる。しかし、伝導度が低いため、電池容量はPF系電池に比べ減少する。そのため、BFを電解質塩に供する場合、こうした観点を考慮して電解液溶媒組成の制御が必要であり、それに付随した技術も開示されてきているが、容量がPF系に比べ低下するという点は解決されたとはいえない。

特に、近年携帯機器の高機能化に伴い、高エネルギー密度化の要求も大きく、特に電池を高容量化させた時（電池電極活物質のローディング量を増加した時）のBF系の特性改善、特に容量減少を低減させることが必要である。

また、最近では、より高容量化を計るため、外装体に柔軟なアルミラミネートフィルムを使用した電池も登場するようになってきた。

アルミラミネートフィルムの問題点としては、電池を作成した後、電池内部からガスが発生すると、電池が膨れてしまうという点が挙げられる。この問題に関しては、例えば特開2000-236868号公報に示されるように、γ-ブチロラクトンを電解液に使用することによって解決することが可能である。

一方、リチウム二次電池の問題点としては、低温での容量が不足するという点が挙げられる。これに対しては、例えば特開平6-290809号公報、特開平8-138738号公報等に示されているように、様々な解決方法が提示されている。しかし、これらは主として電解液の組成改善であり、膨れを抑えるγ-ブ

チロラクトンを使用するという前提ではよりいっそう低温特性の改善は困難であった。

発明の概要

5 本発明の目的は、上記BF系塩を用いた時の電池容量低下を防止することである。

また、特に電極を高エネルギー密度化した時のBF系の欠点を解決することである。

10 具体的には電極の結着剤としてPVDF（ポリフッ化ビニリデン）を用い電解液溶媒として、環状カーボネート特にEC（エチレンカーボネート）を用い、さらにゲル化固体電解質構成成分としてγ-ブチロラクトンを第二の成分として用い、塩として上述したBF系塩を用いる際、結着剤として一定の工程により合成されたPVDFを使用した時に、BF系の塩を使用しているにも関わらず、容量低下を従来に比べ大幅に低減する技術を提供することである。

15 本発明の他の目的は、正極活物質に添加元素を加えた電池において、高温で保存した際に電池電極から発生するガスを抑えることによって、低温特性が良好で薄型のリチウム二次電池を提供することである。

すなわち上記目的は、以下の本発明の構成により達成される。

20 (1) 電解質にフッ化硼素酸リチウム系の塩を有する電極組成物であって、少なくとも結着剤にポリフッ化ビニリデンホモポリマーと、電解質溶媒にラクトンとを有し、

前記ポリフッ化ビニリデンホモポリマーが乳化重合法により得られたものである電極組成物。

25 (2) 前記ポリフッ化ビニリデンホモポリマーの分子量が50,000以上、結晶化度が30%以上であり、

さらに電解液溶媒として環状カーボネートを有し、

この環状カーボネートとラクトンとの体積比が、エチレンカーボネートと γ -ブチロラクトンに換算して、 $3/7 \sim 1/9$ である上記(1)の電極組成物。

(3) 上記(1)または(2)の電極組成物を有するリチウム二次電池。

5 (4) 少なくとも、ポリフッ化ビニリデンホモポリマー、ラクトン、およびフッ化硼素酸リチウム系の塩を固体電解質成分として有する上記(3)のリチウム二次電池。

(5) 正極活物質として、コバルト酸リチウムと、このコバルト酸リチウムのコバルトに対して0.001~2原子%の副成分元素M(Li, Coを除く遷移金属および典型金属元素)とを有するリチウム含有複合酸化物を有し、
10

電解質の溶媒として γ -ブチロラクTONを60~95体積%含有する上記(3)または(4)のリチウム二次電池。

(6) 前記副成分元素がTi, Nb, SnおよびMgのいずれか1種または2種以上である上記(5)のリチウム二次電池。

15 (7) 外装体内に正極と、負極と、電解質とが装填され、

正極活物質として、コバルト酸リチウムと、このコバルト酸リチウムのコバルトに対して0.001~2原子%の副成分元素M(Li, Coを除く遷移金属および典型金属元素)とを有するリチウム含有複合酸化物を有し、

電解質の溶媒として γ -ブチロラクTONを60~95体積%含有し、
20 前記外装体の厚さが0.3mm以下であるリチウム二次電池。

(8) 前記副成分元素がTi, Nb, SnおよびMgのいずれか1種または2種以上である上記(7)のリチウム二次電池。

作用

25 本発明者は、特に電池を高容量化させた時のBF系の特性改善、特に容量減少

を低減させることを目指して検討してきた。本発明はこうしたBF系の課題を解決することを意図して進められてきたものである。また、今回開示する電池系については、近年注目されているゲル系固体電解質を用いたものにも適用できる。この電池は過去研究されてきた高分子媒体内を、リチウムイオンが伝導する有機固体電解質とも異なるものであり、大電流放電が可能である。

本発明者は、上記課題に対して電極構成を最適化し電極内部におけるリチウムイオンの拡散を速やかに行わせることを目標に種々の検討、特に、結着剤の種類について詳細に検討を行った。

その結果、本発明者が予想だにしえなかった結着剤が、BF系の電池特性に影響していることを見出した。

すなわち、本発明で開示する結着剤はPVDF系であっても特に合成重合方法が、乳化重合によるものである。本発明に用いられるPVDFは、既に特開平8-250127号公報等において、合成技術が開示されている。しかしながら、電池特性特にBF系塩を用いた時の電池特性との関係について具体的に検討した例はない。

好ましい態様の説明

〔第1の態様〕

本発明の第1の態様における電極組成物は、電解質にフッ化硼素酸リチウム系の塩を有する電極組成物であって、少なくとも結着剤としてポリフッ化ビニリデンホモポリマーと、電解質溶媒としてγ-ブチロラクトンとを有し、前記ポリフッ化ビニリデンホモポリマーが乳化重合法により得られたものである。

また、本発明の第1の態様におけるリチウム二次電池は、上記電極組成物を有するものである。

本発明によれば、このポリフッ化ビニリデンホモポリマー（以下PVDF）を結

着剤として用いた時にのみフッ化硼素酸リチウム系（以下BF系）における容量の低下現象を抑制させることができる。他の合成方法によるPVDFを用いた場合は、このような効果は全く見られない。したがって、電極を高エネルギー密度化させる時に、極めて有効な手段である。そのメカニズムについては、現時点では定かではないが、PVDFに内在する活性点があり、電極内部でBF系との塩の相互作用により抵抗が低減することや、樹脂の結晶性の違いに起因する膨潤性が向上し、リチウムの拡散が容易になり、その結果電池容量の低下も従来に比べ半減するものと推定される。

乳化重合法を用いる点については、特開平8-250127号公報などに開示されている。乳化重合法は、例えば実質的に無酸素下で、水媒体中で、ヨウ素化合物または臭素化合物、好ましくはジヨウ素化合物の存在下に、パーハロオレフィン、要すれば硬化部位を与える単量体を加圧下で攪拌しながらラジカル開始剤の存在下乳化重合を行う方法が挙げられる。

乳化重合法により得られたホモポリマーを用いる一つの利点は、極めて高純度のポリマー、つまり不純物が痕跡量である、つまり不純物がppb（百万分率）範囲の量であるポリマーが得られる。

この乳化重合法により得られたホモポリマーの結晶化度は30%以上、特に35～55%程度である。また、その分子量としては50,000以上が好ましく、特に100,000～140,000が好ましい。

電極は、好ましくは電極活物質と結着剤、必要により導電助剤との組成物を用いる。

負極には、炭素材料、リチウム金属、リチウム合金あるいは酸化物材料のような負極活物質を用い、正極には、リチウムイオンがインターカレート・デインターカレート可能な酸化物または炭素材料のような正極活物質を用いることが好ましい。このような電極を用いることにより、良好な特性のリチウム二次電池を得

ることができる。

電極活物質として用いる炭素材料は、例えば、メソカーボンマイクロビーズ（MCMB）、天然あるいは人造の黒鉛、樹脂焼成炭素材料、カーボンブラック、炭素繊維などから適宜選択すればよい。これらは粉末として用いられる。中でも

- 5 黒鉛が好ましく、その平均粒子径は $1 \sim 30 \mu\text{m}$ 、特に $5 \sim 25 \mu\text{m}$ であることが好ましい。平均粒子径が小さすぎると、充放電サイクル寿命が短くなり、また、容量のばらつき（個体差）が大きくなる傾向にある。平均粒子径が大きすぎると、容量のばらつきが著しく大きくなり、平均容量が小さくなってしまう。平均粒子径が大きい場合に容量のばらつきが生じるのは、黒鉛と集電体との接触や
- 10 黒鉛同士の接触にばらつきが生じるためと考えられる。

リチウムイオンがインターカレート・デインターカレート可能な酸化物としては、リチウムを含む複合酸化物が好ましく、例えば、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 、 LiV_2O_4 などが挙げられる。これらの酸化物の粉末の平均粒子径は $1 \sim 40 \mu\text{m}$ 程度であることが好ましい。

- 15 電極には、必要により導電助剤が添加される。導電助剤としては、好ましくは黒鉛、カーボンブラック、炭素繊維、ニッケル、アルミニウム、銅、銀等の金属が挙げられ、特に黒鉛、カーボンブラックが好ましい。

- 電極組成は正極では、重量比で活物質：導電助剤：結着剤＝ $80 \sim 94 : 2 \sim 8 : 2 \sim 18$ の範囲が好ましく、負極では、重量比で活物質：導電助剤：結着剤＝ $70 \sim 97 : 0 \sim 25 : 3 \sim 10$ の範囲が好ましい。
- 20

電極の製造は、まず、活物質と結着剤、必要に応じて導電助剤を、結着剤溶液に分散し、塗布液を調製する。

- そして、この電極塗布液を集電体に塗布する。塗布する手段は特に限定されず、集電体の材質や形状などに応じて適宜決定すればよい。一般に、メタルマスク印刷法、静電塗装法、ディップコート法、スプレーコート法、ロールコート法、ド
- 25

クターブレード法、グラビアコート法、スクリーン印刷法等が使用されている。
その後、必要に応じて、平板プレス、カレンダーロール等により圧延処理を行う。

- 集電体は、電池の使用するデバイスの形状やケース内への集電体の配置方法などに応じて、適宜通常の集電体から選択すればよい。一般に、正極にはアルミニウム等が、負極には銅、ニッケル等が使用される。なお、集電体は、通常、金属箔、金属メッシュなどが使用される。金属箔よりも金属メッシュの方が電極との接触抵抗が小さくなるが、金属箔でも十分小さな接触抵抗が得られる。

そして、溶媒を蒸発させ、電極を作製する。塗布厚は、 $50 \sim 400 \mu\text{m}$ 程度とすることが好ましい。

10 <リチウム二次電池>

リチウム二次電池の構造は特に限定されないが、通常、正極、負極及びセパレータから構成され、積層型電池や円筒型電池等に適用される。

このような正極、セパレータ、負極をこの順に積層し、圧着して電池素体とする。

- 15 セパレータに含浸させる電解液は一般に電解質塩と溶媒よりなる。電解質塩としては、例えば、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSO_3CF_3 、 LiClO_4 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 等のリチウム塩を挙げることができるが、本発明では LiBF_4 等のフッ化硼素酸系リチウムを用いる。

- 20 電解液の溶媒としては、セパレータ、電解質塩との相溶性が良好なものであれば特に制限はされないが、リチウム電池等では高い動作電圧でも分解の起こらない極性有機溶媒、例えば、エチレンカーボネート（略称EC）、プロピレンカーボネート（略称PC）、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート（略称DMC）、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等のカーボネート類、テトラヒドロフラン（略称THF）、2-メチルテトラヒドロフラン等の環式エーテル、1, 3-ジオキソラン、4-メチルジオキソラン等の環式エーテル、 γ
- 25

ーブチロラクトン等のラクトン、スルホラン等を挙げることができる。

本発明では電解液の溶媒中に少なくともγーブチロラクトン等のラクトンを含む。また、このγーブチロラクトン等のラクトンとの組み合わせにおいて、上記溶媒中ではEC等の環状カーボネートが好ましい。また、環状カーボネート
5 とラクトンとの体積比は、エチレンカーボネートとγーブチロラクトンに換算して、3/7~1/9、特に1/3~3/17であることが好ましい。

溶媒と電解質塩とで電解液を構成すると考えた場合の電解質塩の濃度は、好ましくは0.3~5 mol/lである。通常、0.8~2.5 mol/l辺りで最も高いイオン伝導性を示す。

10 セパレータを形成する固体電解質ないしセパレータシートは、上記ポリフッ化ビニリデンホモポリマー、特に乳化重合法により製造されたものを用いることが好ましい。

本発明で使用する固体電解質用微多孔膜は、以下に示す湿式相分離法により形成することが好ましい。

15 湿式相分離法とは、溶液流延法による成膜において、相分離を溶液中で行う方法である。すなわち、微多孔膜となるポリマーをこのポリマーが溶解しうる溶媒に溶解させ、得られた成膜原液を金属あるいはプラスチックフィルム等の支持体上に均一に塗布して膜を形成する。その後、膜状にキャストした成膜原液を凝固浴と呼ばれる溶液中に導入し、相分離を生じさせることで微多孔膜を得る方法で
20 ある。成膜原液の塗布は、凝固浴中で行ってもよい。

上記微多孔膜と電極との接着性を向上させるための接着剤を使用してもよい。具体的には、ユニストール（三井化学社製）、SBR（日本ゼオン社製）、アクアテックス（中央理化学社製）、アドコート（モートン社製）等のポリオレフィン系接着剤等を挙げることができ、なかでもアクアテックス等が好ましい。

25 接着剤は、水、あるいはトルエン等の有機溶剤に溶解、あるいは分散させて、

散布、塗布等により微多孔膜に付着・配置される。

微多孔膜の空孔率は50%以上、好ましくは50~90%、より好ましくは70~80%である。また、孔径は0.02 μm 以上、2 μm 以下、好ましくは0.02 μm 以上、1 μm 以下、より好ましくは0.04 μm 以上、0.8 μm 以下、特に好ましくは0.1 μm 以上、0.8 μm 以下、さらに好ましくは0.1 μm 以上、0.6 μm 以下である。微多孔膜の膜厚は、好ましくは20~80 μm 、より好ましくは25~45 μm である。

微多孔膜は、融点が好ましくは150℃以上、特に160~170℃、融解熱が好ましくは30J/g以上、特に40~60J/gの材料により形成されていることが好ましい。

セパレータには他のゲル型高分子を用いてもよい。例えば、

(1) ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド等のポリアルキレンオキサイド、

(2) エチレンオキサイドとアクリレートの共重合体、

(3) エチレンオキサイドとグリシルエーテルの共重合体、

(4) エチレンオキサイドとグリシルエーテルとアリルグリシルエーテルとの共重合体、

(5) ポリアクリレート

(6) ポリアクリロニトリル

(7) ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-塩化3フッ化エチレン共重合体、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレンフッ素ゴム、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレンフッ素ゴム等のフッ素系高分子等が挙げられる。

ゲル高分子は電解液と混ぜてもよく、またセパレータに塗布をしてもよい。さ

らに、開始剤を入れることにより、紫外線、EB、熱等でゲル高分子を架橋させてもよい。

固体状電解質の膜厚は、 $5 \sim 100 \mu\text{m}$ 、さらには $5 \sim 60 \mu\text{m}$ 、特に $10 \sim 40 \mu\text{m}$ であることが好ましい。本発明の固体状電解質は強度が強いので、
5 膜厚を薄くすることができる。本発明の固体状電解質は、実用上 $60 \mu\text{m}$ 以下にはできなかった従来のゲル電解質と比べて薄膜化が可能であり、さらには、溶液系のリチウムイオン電池において使用されているセパレータ（通常 $25 \mu\text{m}$ ）よりも薄くできる。そのため、固体状電解質を用いる利点の一つである薄型大面積化、すなわちシート状形態化が可能である。

10 そのほかのセパレータ構成材料として、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン類の一種又は二種以上（二種以上の場合、二層以上のフィルムの張り合わせ物などがある）、ポリエチレンテレフターレートのようなポリエステル類、エチレンーテトラフルオロエチレン共重合体のような熱可塑性フッ素樹脂類、セルロース類などがある。シートの形態はJIS-P8117に規定する方法で測
15 定した通気度が $5 \sim 2000 \text{ 秒} / 100 \text{ cc}$ 程度、厚さが $5 \sim 100 \mu\text{m}$ 程度の微多孔膜フィルム、織布、不織布などがある。

外装袋は、例えばアルミニウム等の金属層の両面に、熱接着性樹脂層としてのポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン樹脂層や耐熱性のポリエステル樹脂層が積層されたラミネートフィルムから構成されている。外装袋は、予め
20 2枚のラミネートフィルムをそれらの3辺の端面の熱接着性樹脂層相互を熱接着して第1のシール部を形成し、1辺が開口した袋状に形成される。あるいは、一枚のラミネートフィルムを折り返して両辺の端面を熱接着してシール部を形成して袋状としてもよい。

ラミネートフィルムとしては、ラミネートフィルムを構成する金属箔と導出端子間の絶縁を確保するため、内装側から熱接着性樹脂層／ポリエステル樹脂層／
25

ルムのポリエステル樹脂層の厚さは、5～100 μ m 程度とすることが好ましい。

本発明の第2の態様におけるリチウム二次電池は、外装体内に正極と、負極と、電解質とが装填され、正極活物質として、コバルト酸リチウムと、このコバルト酸リチウムのコバルトに対して0.001~2原子%の副成分元素M(Li, Cを除く遷移金属および典型金属元素)とを有するリチウム含有複合酸化物を有し、電解質の溶媒としてγ-ブチロラクトンを60~95体積%含有し、厚さ0.3mm以下の外装体を有するものである。

第2の態様のリチウム二次電池の正極は、正極活物質と、黒鉛のような導電助剤と、ポリフッ化ビニリデンのような結着剤とを含む混合物より作製される。導電助剤は上記第1の態様と同様である。

リチウムコバルト酸化物中のC_oに対する副成分元素Mの含有量は、総計0.

0.01~2原子%、特に0.01~1原子%、さらには0.1~0.01原子%

が好ましい。副成分の含有量が前記範囲を超えると容量が低下してしまい、少なすぎると、低温特性の改善効果が得られ難くなる。

また、副成分はC_oに対して置換していてもよく、好ましくは正極活物質は下記組成式で表されるものである。



($x=0.00001\sim0.02$ 、M:Li, C_oを除く遷移金属元素、または典型金属元素)

置換元素Mとしては、特にTi, Nb, Sn, Mg、さらにTi, Nbが好ましい。これらは単独で用いてもよく、2種以上が置換していてもよい。2種以上用いる場合には、その組み合わせは自由であり、置換量の総計が上記値となっていればよい。

負極は通常、炭素質材料、導電助剤および結着剤を有する。導電助剤は上記第1の態様と同様である。

炭素質材料としては、例えば人造黒鉛、天然黒鉛、熱分解炭素、コークス、樹脂焼成体、メソフェーズ小球体、メソフェーズ系ピッチ等を用いることができる。

結着剤としては、例えばスチレン・ブタジエンラテックス (SBR)、カルボキシメチルセルロース (CMC)、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、エチレンープロピレンージェン共重合体 (EPDM)、ニトリルーブタジエンゴム (NBR)、フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレンーテトラフルオロエチレン3元系共重合体、ポリトリフルオロエチレン (PTFE)、フッ化ビニリデンートリフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデンーテトラフルオロエチレン共重合体等を用いることができる。

電極の製造は、上記第1の態様と同様である。

第2の態様における非水電解液は、溶媒成分中、 γ -ブチロラクトン (γ -B

L) 60～95体積%、好ましくは70～90体積%、特に75～85体積%を主成分とし、鎖状カーボネート、環状カーボネート、鎖状エステル等の一種以上の溶媒との混合溶媒からなる非水溶媒により電解質を溶解した組成を有する。混合する溶媒は、γ-ブチロラク톤の組成比が60～95体積%をはずれた場合、初回の充電時に電極を構成する炭素材料表面の被膜形成が不十分になって、電池容量が低下する。

第2の態様における電池の外装体は、0.3mm厚以下、特に0.15mm以下のシート状フィルムを用いる。この外装体内に正極、負極、セパレータが配置されている。なお、外装体の厚みの下限としては、特に規制されるものではないが、通常0.03mm程度である。この電池は密封され、真空シールされた状態になっている。

第2の態様における外装体は、柔軟なフィルムにより構成される。柔軟なフィルムを使い電池内部を真空にすることによって、フィルムが電池電極に密着し、より薄く小型の電池を作成できる。フィルムの構造は特に決まったものではないが、樹脂層を上下に挟んだアルミのラミネートフィルムが好ましい。

ここで、柔軟なフィルムを使用する外装体は電池の厚みを薄くできる為、電池の小型化には有利であるが、柔らかいために電池から僅かのガスが生じてても電池が膨張してしまうという欠点がある。

第2の態様における正極は、通常のリチウムコバルト酸化物に比べ、低温特性では優れているものの、反面電極表面の活性が高く、電池を満充電で高温保存した場合などは、電解液と反応してガスを生じるという問題があった。

このため、小さく薄い電池の場合、より高性能な活物質を使用できないという欠点があった。本発明で使用したγ-ブチロラク톤は、通常外装缶を使用したりチウム二次電池でよく用いられる、ジメチルカーボネート(DMC)、メチルエチルカーボネート(MEC)、ジエチルカーボネート(DEC)と比べ、酸化さ

れにくく満充電の高温保存時にガスを生じにくい。このため、比較的堅く変形しにくい外装缶に比べ、薄く柔らかいフィルムを外装体に用いた電池でも、より高性能な活物質を使用することができ、小型高性能電池を作成することが可能となる。

- 5 本発明における第2の態様は、それ自体単独でリチウム二次電池に適用しても、優れた効果を奏するが、上記第1の態様と組み合わせてもよく、その場合には、第1の態様と第2の態様の効果が相乗され、さらに優れたリチウム二次電池を得ることができる。

10

実施例

正極活物質としては、コバルト酸リチウム等を用い、負極活物質としては黒鉛系材料を使用した。黒鉛系と特性は異なるが有機材料を炭素化した材料も負極として用いることは可能である。

[実施例A-1]

- 15 電極活物質として、コバルト酸リチウムを用いた。電極作製方法としては上述した各種の方法を用いることができる。この際、結着剤として下記のPVDFポリマーを用いた。

PVDF エルフアトケム社（アトフイーナ社） Kynar 741

- 20 このPVDFは、乳化重合法により合成されたものである。この結着剤を用いて電極を作製した。本実施例では、電解質として、ゲル化した固体電解質を用いた。このゲル電解質の合成作成方法については、特願平11-276298号に開示されているのと同様である。

すなわち、正極活物質として LiCoO_2 を、導電助剤としてアセチレンブラックを、バインダとしてPVDF Kynar 741を用いた。

- 25 質量比で LiCoO_2 ：アセチレンブラック：PVDF＝83：6：11とな

るように秤量し、さらにアセトンのアセトン：PVDF＝9：1（質量比）となるように加え、これらを室温下で混合して正極用スラリーとした。

また、負極活物質としてメソカーボンマイクロビーズ（MCMB）を、導電助剤としてアセチレンブラックを用いた。

- 5 質量比でMCMB：アセチレンブラック：PVDF＝85：3：12となるように秤量し、さらにアセトンのアセトン：PVDF＝9：1（質量比）となるように加え、これらを室温下で混合して負極用スラリーとした。

そして、得られた正極用スラリー、負極用スラリーをそれぞれドクターブレード法によりPETフィルム上に塗布し、室温でアセトンを蒸発させてシート化した。

10 た。

電解質膜として、下記の材料を用いて微多孔膜を作製し、これを用いて固体状電解質とした。

- ジメチルアセトアミド40重量部、ジオキサン40重量部からなる混合溶液に、ポリフッ化ビニリデン〔エルフアトケム社製、Kynar 761〕20重量部を溶解し、ドクターブレード法を用いて200 μ mの膜厚にガラス板上に流延した。

流延後、直ちにジオキサン80重量部、水20重量部からなる凝固浴に10分間浸漬し、凝固させた後、流水中で30分間洗浄した後、60℃で1時間乾燥し、厚さ50 μ mのポリフッ化ビニリデンホモポリマーよりなる微多孔膜を得た。

得られた微多孔膜の空孔率は70%、孔径：0.2 μ mであった。

- 20 上記微多孔膜表面に接着性を付与するため、ポリオレフィン系材料をスプレー等により堆積させてもよい。

固体状電解質、正極および負極を所定のサイズに切断して、各シートを積層し、130～160℃で熱ラミネートした。その後、正極には集電体として予め導電性接着剤を塗布したアルミニウムグリッドを、負極には集電体として予め導電性

- 25 接着剤を塗布した銅グリッドを熱ラミネートした。

以上の構成で電池を作製し、充電後の容量を測定した。電池容量についてはPF系の電池を作製した時の容量を基準とした。PF系の電池としては、下記の点を除いて上記実施例A-1においてBF系で開示された電池と同一である。

[比較例 A-1]

[实施例 A-2]

電解液組成 EC: γ -ブチロラクトン=7/2

比較例として、電解液組成を下記に変更した以外は実施例 A-1 と同様にして素子を得た。

以上の結果を表1にまとめた。表1に示した容量低下率は、PF系を基準とし、これに対する初期容量の減少割合を示したものである。

表 1

サンプル	容量低下率 (%)
実施例1	4.5
実施例2	6.7
比較例1	12
比較例2	14

表1から明らかなように、実施例A-1、A-2の場合、比較例A-1、A-2に比べ減少率が小さい。これは、ゲル化固体電解質構成要素として、 γ -ブチロラクトン、PVDFポリマーを用い、なおかつ電極結着剤として、実施例A-1に示したPVDFポリマーを用いた点にある。

これは、ゲル化固体電解質構成要素と結着剤が共存して始めて発現する効果である。また、本実施例では、ゲル系固体電解質を用いた電池を構成したが、上記PVDFと γ -ブチロラクトンが共存すれば、従来の溶液系電池においても同様な効果が得られる。

<実施例B-1>

高分子物質：PVDF [Kynar 761A (エルフ・アトケム社製)]、電解液：エチレンカーボネート： γ -ブチロラクトン=2：8（体積比）である混合溶媒に LiBF_4 を2Mの濃度で溶解したもの、溶媒：アセトンを重量比で、高分子物質：電解液：溶媒=3：7：20となるように混合して、第1の溶液を調製した。

この第1の溶液に、正極活物質： $\text{LiCo}_{0.999}\text{Nb}_{0.001}\text{O}_2$ 、導電助剤：アセチ

レンブラックを重量比で、第1の溶液：活物質：導電助剤＝2：7.5：1.2となるように加えて分散させ、正極用スラリーを得た。

また、高分子物質：電解液：溶媒＝3：7：5としたほかは上記第1の溶液と同様にして調整した第2の溶液に、負極活物質として黒鉛を重量比で、第2の溶液：活物質＝2：1となるように加えて分散させ、負極用スラリーを得た。

上記第1の溶液、正極用スラリーおよび負極用スラリーを使用して、正極－ゲル化固体電解質－負極－ゲル化固体電解質－正極・・・積層体からなる電極群を作製し、これをシート状の外装体（アルミラミネートパック、厚み100 μ m）に入れ、シーラーにより封口した。また、電極のサイズは30mm \times 40mmとした。

この方法によって作成された電池を、25 $^{\circ}$ Cにおいてカットオフ4.2 \sim 3.0V、1.0Cで充放電を行ない容量を測定した後、－20 $^{\circ}$ Cでの比容量を測定した。また、4.2V満充電状態とし、90 $^{\circ}$ Cオープンに投入して電池厚みの変化を測定した。

15 <実施例B－2>

正極活物質を $\text{LiCo}_{0.999}\text{Ti}_{0.001}\text{O}_2$ とした他は実施例B－1と同様に電池を組み立て、充放電を行なった後、満充電状態とし、オープンに投入して電池厚みの変化を測定した。

<実施例B－3>

20 正極活物質を $\text{LiCo}_{0.999}\text{Sn}_{0.001}\text{O}_2$ とした他は実施例B－1と同様に電池を組み立て、充放電を行なった後、満充電状態とし、オープンに投入して電池厚みの変化を測定した。

<実施例B－4>

25 正極活物質を $\text{LiCo}_{0.999}\text{Mg}_{0.001}\text{O}_2$ とした他は実施例B－1と同様に電池を組み立て、充放電を行なった後、満充電状態とし、オープンに投入して電池厚み

の変化を測定した。

<実施例B-5>

正極活物質を $\text{LiCo}_{0.99999}\text{Nb}_{0.00001}\text{O}_2$ とした他は実施例B-1と同様に電池を組み立て、充放電を行なった後、満充電状態とし、オープンに投入して電池厚みの変化を測定した。

<実施例B-6>

正極活物質を $\text{LiCo}_{0.9999}\text{Nb}_{0.0001}\text{O}_2$ とした他は実施例B-1と同様に電池を組み立て、充放電を行なった後、満充電状態とし、オープンに投入して電池厚みの変化を測定した。

<実施例B-7>

正極活物質を $\text{LiCo}_{0.99}\text{Nb}_{0.01}\text{O}_2$ とした他は実施例B-1と同様に電池を組み立て、充放電を行なった後、満充電状態とし、オープンに投入して電池厚みの変化を測定した。

<実施例B-8>

正極活物質を $\text{LiCo}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_2$ とした他は実施例B-1と同様に電池を組み立て、充放電を行なった後、満充電状態とし、オープンに投入して電池厚みの変化を測定した。

<実施例B-9>

電解液の組成を、エチレンカーボネート（EC）：γ-ブチロラクトン=4：6（体積比）とした他は実施例B-1と同様に電池を組み立て、充放電を行なった後、満充電状態とし、オープンに投入して電池厚みの変化を測定した。

<実施例B-10>

電解液の組成を、エチレンカーボネート（EC）：γ-ブチロラクトン=5：95（体積比）とした他は実施例B-1と同様に電池を組み立て、充放電を行なった後、満充電状態とし、オープンに投入して電池厚みの変化を測定した。

<比較例B-1>

正極活物質を $\text{LiCo}_{0.9999}\text{Nb}_{0.0001}\text{O}_2$ とした他は実施例B-1と同様に電池を組み立て、充放電を行なった後、満充電状態とし、オープンに投入して電池厚みの変化を測定した。

5 <比較例B-2>

正極活物質を $\text{LiCo}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_2$ とした他は実施例B-1と同様に電池を組み立て、充放電を行なった後、満充電状態とし、オープンに投入して電池厚みの変化を測定した。

<比較例B-3>

- 10 電解液の組成を、エチレンカーボネート（EC）： γ -ブチロラクトン=5：5（体積比）とした他は実施例B-1と同様に電池を組み立て、充放電を行なった後、満充電状態とし、オープンに投入して電池厚みの変化を測定した。

<比較例B-4>

- 15 電解液の組成を、 γ -ブチロラクトン=100（体積比）とした他は実施例B-1と同様に電池を組み立て、充放電を行なった後、満充電状態とし、オープンに投入して電池厚みの変化を測定した。

<比較例B-5>

- 20 電解液の組成を、エチレンカーボネート（EC）：ジエチルカーボネート（DEC）=2：8（体積比）とした他は実施例B-1と同様に電池を組み立て、充放電を行なった後、満充電状態とし、オープンに投入して電池厚みの変化を測定した。

<比較例B-6>

- 25 電解液の組成を、エチレンカーボネート（EC）：メチルエチルカーボネート（MEC）=2：8（体積比）とした他は実施例B-1と同様に電池を組み立て、充放電を行なった後、満充電状態とし、オープンに投入して電池厚みの変化を測

定した。

<比較例B-7>

正極活物質を $\text{LiCo}_{0.999}\text{Ti}_{0.001}\text{O}_2$ とし、電解液の組成を、エチレンカーボネート（EC）：メチルエチルカーボネート＝2：8（体積比）とした他は実施例B-1と同様に電池を組み立て、充放電を行なった後、満充電状態とし、オープンに投入して電池厚みの変化を測定した。

<比較例B-8>

正極活物質を $\text{LiCo}_{0.999}\text{Sn}_{0.001}\text{O}_2$ とし、電解液の組成を、エチレンカーボネート（EC）：メチルエチルカーボネート＝2：8（体積比）とした他は実施例B-1と同様に電池を組み立て、充放電を行なった後、満充電状態とし、オープンに投入して電池厚みの変化を測定した。

<比較例B-9>

正極活物質を $\text{LiCo}_{0.999}\text{Mg}_{0.001}\text{O}_2$ とし、電解液の組成を、エチレンカーボネート（EC）：メチルエチルカーボネート＝2：8（体積比）とした他は実施例B-1と同様に電池を組み立て、充放電を行なった後、満充電状態とし、オープンに投入して電池厚みの変化を測定した。

<比較例B-10>

正極活物質を LiCoO_2 とし、電解液の組成を、エチレンカーボネート（EC）：γ-ブチロラクトン＝2：8（体積比）とした他は実施例B-1と同様に電池を組み立て、充放電を行なった後、満充電状態とし、オープンに投入して電池厚みの変化を測定した。

以上の結果を表2に示す。

表 2

サンプル	置換元素 /at (%)	溶媒 /体積比	1C容量 (mAh)	比容量 -20°C (%)	90°C	保存時の膨れ	
					0	30分後	4時間後
実施例1	Nb/0.1	EC: γ BL/2:8	570	20	4.23	4.30	4.31
実施例2	Ti/0.1	EC: γ BL/2:8	567	18	4.25	4.29	4.30
実施例3	Sn/0.1	EC: γ BL/2:8	566	15	4.23	4.30	4.32
実施例4	Mg/0.1	EC: γ BL/2:8	564	13	4.22	4.30	4.33
実施例5	Nb/0.001	EC: γ BL/2:8	571	12	4.20	4.23	4.23
実施例6	Nb/0.01	EC: γ BL/2:8	571	16	4.20	4.22	4.25
実施例7	Nb/1	EC: γ BL/2:8	566	16	4.21	4.22	4.26
実施例8	Nb/2	EC: γ BL/2:8	562	14	4.23	4.29	4.29
実施例9	Nb/0.1	EC: γ BL/4:6	561	15	4.24	4.27	4.28
実施例10	Nb/0.1	EC: γ BL/5:95	565	13	4.23	4.28	4.30
比較例1	Nb/0.0001*	EC: γ BL/2:8	572	8*	4.21	4.25	4.26
比較例2	Nb/10*	EC: γ BL/2:8	498*	18	4.23	4.31	4.34
比較例3	Nb/0.1	EC: γ BL/5:5*	526*	17	4.25	4.29	4.30
比較例4	Nb/0.1	γ BL/100*	512*	19	4.22	4.28	4.28
比較例5	Nb/0.1	EC: DEC/2:8*	572	13	4.23	4.32	4.55**
比較例6	Nb/0.1	EC: MEC/2:8*	574	27	4.22	4.40	5.16**
比較例7	Ti/0.1	EC: MEC/2:8*	572	25	4.20	4.38	4.94**
比較例8	Sn/0.1	EC: MEC/2:8*	571	20	4.24	4.37	4.88**
比較例9	Mg/0.1	EC: MEC/2:8*	571	21	4.23	4.39	4.98**
比較例10	—*	EC: γ BL/2:8	566	7*	4.23	4.27	4.28

*) 限定範囲外

*) -20°C比容量許容範囲外

**) 保存時膨れ許容範囲外

*) 1C容量許容範囲外

- 5 上記表2から実施例B-1～B-4、比較例B-5～B-9により、通常ガスを生じるような添加元素を加えた正極活物質であっても、 γ -ブチロラク톤の使用によりガス発生を抑えることができ、薄い外装体を使用することによって、

より小型の電池を作成できることがわかる。なお、厚みの変化量は0.2mm以内であれば許容範囲である。

実施例B-1～B-10、比較例B-1, B-10から、添加元素により、低温特性が向上したことがわかる。なお、-20℃での比容量は、10%以上を許容値とした。

実施例B-1, B-5, B-6, B-7、比較例B-1, B-2, B-10から、添加元素の原子比が2%を越えると、容量低下を引き起こし高容量の電池には向かないことがわかる。なお、1C容量は、本実施例では550mAh以上のものを許容範囲とした。一方、添加元素の原子比が0.001%未満では低温での比容量が低下し、低温動作に問題が生じることがわかる。

また、γ-ブチロラクトンの添加量は実施例B-1, B-9, B-10、比較例B-3, B-4から60～95体積%が適当であることがわかる。

このことから、本発明の二次電池は、高温で膨れることなく、また低温特性もより改善された電池であることがわかる。

15 <実施例C-1>

実施例B-1において、正極に実施例A-1で用いた乳化重合法により得られた結着剤を用いた。それ以外は、実施例B-1と同様にして電池を組み立て、充放電を行なった後、満充電状態とし、オープンに投入して電池厚みの変化を測定した。また、実施例A-1と同一の方法により容量を測定した。その結果、実施例B-1と同様に膨れが生じず、なおかつ容量の減少率も実施例A-1と同様に低かった。

以上の結果から、実施例A-1の結着剤と、実施例B-1の正極活物質を用いることで、実施例A-1およびB-1の効果と同様の効果を共に得られることがわかった。

発明の効果

以上のように、本発明の第1の態様によれば、BF系塩を用いる際に生ずる容量低下現象を抑制する電極組成物、およびリチウム二次電池を提供することができる。

- 5 また、本発明の第2の態様によれば低温でも高い放電容量を示し、保存時にも膨れることのないリチウム二次電池を提供できる。

10002979-120504

クレーム

1. 電解質にフッ化硼素酸リチウム系の塩を有する電極組成物であって、
 少なくとも結着剤にポリフッ化ビニリデンホモポリマーと、電解質溶媒にラク
 5 トンとを有し、

前記ポリフッ化ビニリデンホモポリマーが乳化重合法により得られたものである電極組成物。

2. 前記ポリフッ化ビニリデンホモポリマーの分子量が50,000以上、
 結晶化度が30%以上であり、

- 10 さらに電解液溶媒として環状カーボネートを有し、

この環状カーボネートとラクトンとの体積比が、エチレンカーボネートとγ-ブチロラクトンに換算して、3/7~1/9であるクレーム1の電極組成物。

3. クレーム1または2の電極組成物を有するリチウム二次電池。

4. 少なくとも、ポリフッ化ビニリデンホモポリマー、ラクトン、およびフ
 15 ッ化硼素酸リチウム系の塩を固体電解質成分として有するクレーム3のリチウム
 二次電池。

5. 正極活物質として、コバルト酸リチウムと、このコバルト酸リチウムの
 コバルトに対して0.001~2原子%の副成分元素M(Li, Coを除く遷移
 金属および典型金属元素)とを有するリチウム含有複合酸化物を有し、

- 20 電解質の溶媒としてγ-ブチロラクトンを60~95体積%含有するクレーム
 3または4のリチウム二次電池。

6. 前記副成分元素がTi, Nb, SnおよびMgのいずれか1種または2
 種以上であるクレーム5のリチウム二次電池。

7. 外装体内に正極と、負極と、電解質とが装填され、

- 25 正極活物質として、コバルト酸リチウムと、このコバルト酸リチウムのコバル

要約書

本発明は、BF系塩を用いる際に生ずる容量低下現象を抑制する電極組成物、およびリチウム二次電池を提供し、低温でも高い放電容量を示し、保存時にも膨れることのないリチウム二次電池を提供することを目的とし、これを達成するために電解質にフッ化硼素酸リチウム系の塩を有する電極組成物であって、少なくとも結着剤にポリフッ化ビニリデンホモポリマーと、電解質溶媒にラクトンとを有し、前記ポリフッ化ビニリデンホモポリマーが乳化重合法により得られたものである構成の電極組成物およびこれを用いたリチウム二次電池とした。